

5

**COMPOSITION ET COMPOSE A BASE DE SEL(S) DE METAUX
ET D'ACIDE PRESENTANT UN GROUPE SULFONYLE
PORTE PAR UN CARBONE PERHALOGENE
ET LEUR UTILISATION COMME ACIDE DE LEWIS**

La présente invention a pour objet une nouvelle catégorie de catalyseurs réagissant comme un acide de Lewis.

10 Il existe d'ores et déjà des catalyseurs à base d'acide de Lewis qui sont utilisés pour faire de nombreuses réactions et, en particulier, pour faire des réactions dites de Friedel et Crafts ou d'acroylation des noyaux aromatiques. Ces catalyseurs favorisent, en général, la formation de cations et, notamment, de carbocations.

15 Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont des atomes trivalents, en général de nature métallique, et qui présentent une lacune électronique capable de capter des groupes partants qui constituent alors des anions ou des entités qu'il est usuel d'écrire sous la forme d'anions. Ainsi, le plus connu de ces catalyseurs, le trichlorure d'aluminium, est capable d'arracher un chlore à un chlorure d'acyle et à former le carbocation correspondant ; ce carbocation jouera alors le rôle d'électrophile, ce qui permettra de donner naissance à de nombreuses réactions depuis une réaction d'estérification pour donner un ester jusqu'à l'acylation d'un noyau aromatique.

20 Il convient à ce stade des prolégomènes, de rappeler qu'une des réactions les plus difficiles à réaliser est la réaction de sulfonylation surtout la réaction d'alcanesulfonylation. Ces dernières réactions ne sont en général pas possible, avec des chlorures d'acides mais seulement avec des anhydrides d'acides où un oxygène lie deux radicaux sulfonyle. A ce jour hors les sulfonates objets de la présente invention seul le tristriflate de bore mais en quantité stœchiométrique 25 avait permis de réaliser la réaction à partir des halogénures d'alcane sulfonyle. C'est cette réaction qui sert de test principal dans la présente demande.

Il existe d'ores et déjà de nombreux acides de Lewis connus de l'homme du métier, mais le domaine est toujours à la recherche de catalyseurs très actifs qui, soit agiront à une très faible dose, soit agiront sur des produits difficiles à ioniser.

5 Récemment, de nombreuses études ont été réalisées en utilisant comme catalyseurs des sels d'acide triflique et de divers métaux.

Ces sels d'acide triflique se sont révélés des catalyseurs puissants, voire même trop puissants.

10 Toutefois, ces sels sont extrêmement coûteux, l'acide et l'anion triflique étant très difficile à obtenir à des prix suffisamment bas pour rendre l'utilisation de ces catalyseurs exploitable à l'échelle industrielle.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une nouvelle famille de catalyseurs qui présentent des propriétés similaires aux sels de l'acide triflique sans en avoir le coût. En effet, les cations trivalents nécessitent la présence de trois anions triflates pour assurer l'équilibre électrique de la molécule, ou du sel. Mutatis mutandis le problème est le même pour les cations polyvalents notamment les tétra et les pentavalents et pour les imides..

Un autre but de la présente invention est de trouver un procédé permettant l'utilisation de ces nouveaux catalyseurs.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé permettant d'atteindre facilement les catalyseurs selon la présente invention.

Un autre but de la présente invention est de fournir des composés nouveaux susceptibles d'agir comme catalyseurs selon la présente invention.

25 Ces buts et d'autres, qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen de l'utilisation comme catalyseurs de sel d'élément noté M dont la valence μ est supérieure ou égale à 3, avantageusement égale à 3 comportant comme co-anions au moins un et au plus ($\mu - 1$) (c'est-à-dire au plus deux quand, c'est-à-dire quand l'élément est trivalents) anions porteurs d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné (c'est-à-dire liée directement au dit atome perhalogéné), de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène (-CF₂).

30 μ est avantageusement au plus égal à cinq, de préférence à 4.

Dans la présente description on considère que les halogènes en particulier chlore et fluor sont perhalogénés de sorte que les anions chlоро- et fluoro-

sulfonique soient visés par la définition des ions sulfonates ci-dessus. Toutefois, surtout dans le cas où l'on utilise des mélanges réactionnels contenant de l'eau ces sulfonates peuvent s'hydrolyser, aussi préfère l'on usuellement utiliser les perhalogénés sur le carbone.

5 Les cations visés par la présente invention sont essentiellement ceux des terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) et les métaux du carré de la classification périodique des éléments formé par le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium le plomb et le bismuth. Et ce surtout s'ils sont de valence supérieure ou égale à 3.

10 10 Les catalyseurs selon la présente invention donnent de bons résultats même s'ils sont hydratés et ce jusqu'à des taux d'hydratation allant jusqu'à 12 H₂O (par élément M). La limite est plus liée au caractère hydrolysable (stricto sensu) des substrats qu'à la sensibilité à l'eau des composés selon la présente invention. Il est toutefois à noter que la force de l'acide de Lewis selon l'invention décroît en général avec l'hydratation. Il est ainsi préférable de limiter l'hydratation à 3 H₂O, une hydratation allant de ½ à 3 H₂O par atome d'élément M constitue en général un bon compromis pour les milieux non aqueux et/ou anhydres.

15 L'autre anion ou les autres anions sont des anions organiques ou minéraux, de préférence des monoanions.

20 On peut citer parmi ces anions, noté Y⁻, les sulfonates, les sulfates de monoalcoyle (quand ces derniers sont stables dans le milieu), les carboxylates, les halogénures, les halogénates (lorsque ces derniers ne sont pas trop oxydants pour le milieu), les phosphates, phosphonates et phosphinates ; les pyrophosphates peuvent être envisagés dans les milieux où ils sont stables ; les 25 carbonates et bicarbonates ; les fonctions O⁻ comme dans les oxydes (O⁻), voire les hydroxydes, peuvent donner des composés fort actifs. Quand les anions Ζ⁻, c'est-à-dire les anions porteurs d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné, sont des sulfonates, les carbonions aromatiques sont toutefois à éviter car la perte d'activité est significative. En revanche, dans le cas où la 30 charge est portée par un azote, et notamment dans le cas des imides, la perte d'activité est faible.

Ainsi, les composés préférés selon la présente invention répondent à la formule :

MY_{μ-q}ζ_q

- où M représente un élément μ -valent et au moins trivalent sous forme cationique, de préférence connu pour donner des acides de Lewis;
- où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente;
- 5 - où ζ⁻ représente un anion, ou une fonction anionique, porteur d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène (-CF₂-); et
- où q est un entier choisi avantageusement dans l'intervalle fermé (comportant les bornes) allant de 1 à (μ -1) (c'est-à-dire 1 ou 2 quand μ est 3).

10 Les composés selon la présente invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange et, notamment, en mélange entre eux. Ils peuvent être en mélange avec le produit de départ et avec le composé de formule Mζ_μ qui correspondrait à une complète neutralité électrique donnée par le seul ζ⁻.

15 De ce fait, les compositions utilisées peuvent avoir des valeurs fractionnaires. Ainsi, si M^{μ+} est le cation au moins trivalent et si l'on désigne par Y les anions autres que ζ⁻ les composés selon la présente invention répondent à la formule MY_{μ-q}ζ_q, avec q égal à 1; 2; μ -2 et/ou μ -1. Dans le cas des compositions catalytiques qui comportent des mélanges, q peut devenir fractionnaire et, notamment, être compris entre 0,1 et μ -0,1, (c'est-à-dire entre 0,1 et 2,9 lorsque M est trivalent), avantageusement de 0,5 à μ -0,5 (0,5 à 2,5 lorsque M est trivalent), de préférence de 1 à μ -1 (de 1 à 2 lorsque M est trivalent), les bornes étant comprises. Lorsque l'on envisage d'utiliser des anions ζ⁻ comportant deux ou plusieurs fonctions ζ⁻ (identique ou différente) portées par un atome de carbone perhalogéné, il faut tenir compte de cette polyfonctionnalité dans la valeur de q. Dans ce cas-là, q impliquera le nombre d'équivalents de fonctionnalité ζ⁻.

20 En général, il est préférable que les anions autres que les sulfonates perhalogénés ne soient pas chélatants. En général il est également préférable que le pKa de l'acide associé à ces anions soit au plus égal à environ 10, de préférence à environ 5, plus préférentiellement à environ 2.

25 Il est préférable que l'acide associé à ces anions ne soit pas plus acide que les acides halohydriques.

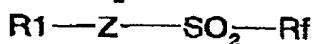
Il est également préférable que ces anions ne soient pas des anions complexes (c'est-à-dire issu de la complexation d'un cation avec des anions simples en quantité suffisante pour obtenir un complexe anionique) trop volumineux (tels que BF_4^- , PF_6^- ,... car ces anions sont à la fois volumineux et capables de se dissocier).

Les cations de ces nouveaux catalyseurs sont, ainsi que cela a été mentionné, des cations de nature, avantageusement trivalente et sont de préférence choisis parmi les périodes du tableau périodique de Mendeleïev au moins égales à la troisième, de préférence à la quatrième.

On peut citer comme cation présentant un intérêt particulier, ceux déjà cités à savoir le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium le plomb et le bismuth, les plus intéressant sont ceux qui ont un état trivalent et l'état préféré est l'état trivalent. Ainsi, selon la présente invention, l'on préfère le gallium III, l'indium III, l'antimoine III, et même l'arsenic III, ainsi que le bismuth et les terres rares, y compris scandium et yttrium.

Les anions porteurs d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné, sont les anions dont la charge est portée par l'atome directement lié à la fonction sulfonyle ; Ainsi le groupe sulfone (SO_2) du sulfonyle est lié d'un côté à l'atome perhalogéné et d'autre à l'atome porteur de la charge anionique ou l'hydrogène quand l'anion est sous la forme de son acide associé.

Les anions préférés sont ceux qui répondent à la formule générale :
formule (I) :



- où Z représente un atome de la colonne de l'azote ou un chalcogène ;
- où quand Z représente un atome de la colonne de l'azote, R_1 représente un radical électroattracteur, avantageusement choisi parmi ceux de formule (II) :



- où, ici v est zéro ou 1, avantageusement 1
- où R_f et R_f Indépendamment représente un fluor, un radical carboné dont le carbone relié au soufre est perfluoré ou un atome d'halogène plus lourd que le fluor ;

30 avec la condition que, quand Z représente un chalcogène, R_1 , n'existe pas.

19920115
19920120

Z est avantagusement azote ou oxygène.

Une autre valeur préférée de R₁ peut-être un groupe sulfonyle arylique (tel que benzène sulfonyle) ou aliphatique (tel qu'alcane sulfonique, par exemple le mésylate).

5 Le nombre total de carbone de ces anions est avantagusement au plus 15, de préférence au plus 10.

En effet, selon un aspect de la présente invention, et en prenant à titre d'enseignement par l'exemple, le cas des acides perfluoroalcanesulfoniques, il a été montré que les sels mixtes de cations trivalents et d'acides sulfoniques 10 portés par un carbone perfluoré avaient des propriétés catalytiques voisines des triflates purs, c'est-à-dire des triflates dont le seul anion assurant la neutralité électrique est celui issu de l'acide triflique (id est: trifluorométhane sulfonique).

Cette invention présente un intérêt économique essentiel car, d'une part, il est extrêmement difficile d'obtenir ces triflates purs, l'échange avec les sels usuels étant très difficile à terminer; en effet, il est assez courant d'utiliser des acétates pour réaliser les triflates en déplaçant l'anion acétique par l'anion triflique, le premier acétique est en général assez facile à déplacer, le deuxième est déjà plus difficile, quant au troisième les techniques deviennent extrêmement délicates, surtout si l'on désire obtenir un sel anhydre. Des exemples d'une difficulté à réaliser ces sels sont fournis dans la demande de brevet déposée au nom de la demanderesse publiée sous le N° EPA 0 877 726.

Par ailleurs, l'acide triflique et les triflates qui en sont issus sont particulièrement chers. Le fait d'avoir montré que l'on pouvait avoir des cas de propriétés catalytiques avec des anions usuels neutralisant le cation trivalent 25 avec les triflates présente un très grand intérêt.

Parmi les anions correspondant aux acides perfluorés sur le carbone porteur de la fonction sulfonique, il convient de citer les anions répondant à la formule générale suivante :



30 ou :



avec Rf et/ou Rf', identique ou différent, signifiant :



- les X, semblables ou différents, représentent un fluor ou un radical de formule C_nF_{2n+1} , avec n entier au plus égal à 5, de préférence à 2 ;
- p représente zéro ou un entier au plus égal à 2, avec la condition que lorsque p représente zéro, GEA est chlore et surtout fluor ;

5 - GEA représente un groupe hydrocarboné, c'est-à-dire portant de l'hydrogène et du carbone, tel qu'alcoyle ou aryle ayant de préférence au plus 15 atomes de carbone ou plutôt un groupe électroattracteur (c'est-à-dire dont la constante de Hammett σ_p est supérieure à 0, avantageusement à 0,1, de préférence à 0,2) dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les

10 conditions de la réaction, avantageusement fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1} , avec n entier au plus égal à 8, avantageusement à 5.

Plus p est élevé, plus les sels sont solubles dans les solvants organiques peu miscibles à l'eau (solubilité desdits solvants inférieure ou égale à 1% en masse) aussi est-il préférable que p soit au moins égal à 1, et même à 2, lorsque l'on désire travailler dans des milieux peu miscibles à l'eau.

Le nombre total de carbones de R_f est avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

GEA peut être ou porter une fonction sulfonyle, y compris un acide sulfinique du type de celui décrit ci-dessus ou son anion.

GEA peut également constituer un lien avec un réseau polymérique, bien que cela ne soit pas préféré.

Une mention spéciale doit être faite des acides sulfiniques comportant deux fonctions sulfiniques, elles-mêmes toutes les deux portées par un groupe perhalogéno-, de préférence perfluoroéthylène ou perfluorométhylène.

25 La distance entre deux fonctions sulfiniques est alors avantageusement inférieure, par le chemin le plus court, à 10, de préférence à 5, plus préférentiellement à 4 maillons.

Les composés selon la présente invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange et, notamment, en mélange entre eux. Ils peuvent être en mélange 30 avec le produit de départ et avec le sulfonate qui correspondrait à une complète neutralité électrique donnée par les sulfonates selon la présente invention.

De ce fait, les compositions utilisées peuvent avoir des valeurs fractionnaires. Ainsi, si M³⁺ est le cation au moins trivalent, si l'on désigne le

DÉPOSÉ
15
LE 22
2004
PAR
LE
20

sulfonate perhalogéné par $R_xSO_2^-O^-$, et si l'on désigne par Y^- les anions autres que les sulfonates portés par un carbone perhalogéné, les composés selon la présente invention répondent à la formule



5 avec q égal à 1, 2, $\mu-2$ et/ou $\mu-1$. Dans le cas des compositions catalytiques qui comportent des mélanges, q peut devenir fractionnaire et, notamment, être compris entre 0,1 et $\mu-0,1$, (c'est-à-dire entre 0,1 et 2,9 lorsque M est trivalent), avantageusement de 0,5 à $\mu-0,5$ (0,5 à 2,5 lorsque M est trivalent), de préférence de 1 à $\mu-1$ (de 1 à 2 lorsque M est trivalent), les bornes étant comprises. Lorsque l'on envisage d'utiliser des sulfonates comportant deux ou plusieurs fonctions sulfonates portées par un atome de carbone perhalogéné, il faut tenir compte de cette polyfonctionnalité dans la valeur de q . Dans ce cas-là, q impliquera le nombre d'équivalents de fonctionnalité sulfonate portée par des atomes de carbone perhalogéné.

15 Ces composés peuvent être utilisés comme acides de Lewis ainsi que cela a été mentionné précédemment et dans les réactions où les acides de Lewis sont utilisés comme catalyseurs. Ils peuvent en particulier être utilisés pour fonctionnaliser des noyaux aromatiques par des réactions mettant en œuvre des cations nucléophiles. On peut, en particulier, faire des réactions avec des halogénures d'acide ou des anhydrides d'acide qui donnent un cation tel que le cation sulfonylium ou le cation acylium.

Quoique cette réaction ne nécessite pas en général des catalyseurs puissants, on peut également utiliser ce réactif pour des réactions d'alcoylation.

25 D'une manière générale, ces catalyseurs constituent des acides de Lewis qui sont particulièrement aptes à former des cations nucléophiles notamment à partir d'anhydrides d'acide, qu'ils soient symétriques ou dissymétriques.

30 On peut considérer que les chlorures d'acide sont une forme d'anhydride d'acide dissymétrique, l'un des acides étant un acide halohyrique. En particulier ces chlorures d'acide dans le cas des sulfonylations, bien qu'ils soient réputés moins actifs que les symétriques, donnent d'excellents rendements lorsqu'ils sont utilisés concomitamment avec les catalyseurs selon l'invention.

BREVET FRANÇAIS
20

Il est également à noter que ces composés sont susceptibles d'être de très bons catalyseurs de réaction en milieu neutre, comme par exemple les réactions d'aldolisation ou de cétolisation.

Ces catalyseurs peuvent être faits *in situ* dans le cas des terres rares

5 (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) et des éléments du carré de la classification périodique des éléments formés par le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium et le plomb. Le cas du bismuth est plus complexe, en raison, en particulier, de la difficulté à synthétiser les trifluorométhylsulfonates de bismuth par simple action de l'acide triflique (TfOH).

10 Ainsi, pour les cations visés ci-dessus par la voie *in situ*, l'on ne s'écartera pas de l'invention en ajoutant un acide CH_n , tel que les acides sulfoniques perhalogénés (voir supra) à un sel des éléments ci-dessus, à savoir des terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium et le plomb, surtout si la quantité d'acide (par exemple triflique ou sulfonimide) est inférieure à celle nécessaire pour le remplacement complet des anions (y compris les anions oxyde $[\text{O}^-]$ et hydroxyde), assurant la neutralité initiale dudit sel ; lorsqu'ils ne sont pas oxydes, ou hydroxydes, il est préférable de déplacer une partie, avantageusement au moins $1/(2\mu)$, de préférence au moins $1/\mu$ des anions initiaux, en général par distillation lorsque cela est possible. Le déplacement d'anions oxygénés oxyde, hydroxyde, ou carbonate, laisse dans le milieu de l'eau de formation qui ne n'altère pas significativement la catalyse. Bien sur les anions divalents comptent pour deux.

25 Ainsi selon la présente invention, il est possible d'utiliser comme catalyseur de type acide de Lewis, une composition comportant au moins un des sels choisis dans le groupe des sels de terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) de gallium, de germanium, d'arsenic, d'indium, d'étain, d'antimoine, de thallium et de plomb et d'un acide CH_n , (tels que les sulfoniques, c'est-à-dire des acides sulfoniques dont la fonction sulfonique est portée par un atome perhalogéné ci-dessus, les sulfonimides dont une fonction sulfonyle est portée par un atome perhalogéné, et le cas échéant leur mélange, mais les mélanges ne sont pas préférés) ; c'est-à-dire des acides à groupe(s) sulfonyles portés par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un

10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95

groupe perfluorométhylène (-CF₂). Ainsi que cela est mentionné dans la présente demande une telle composition peut comporter, entre autres, des solvants et de l'eau lorsque l'agent engendrant le cation n'est pas sensible à l'hydrolyse dans les conditions opératoires.

5 Ainsi, la présente invention fournit un réactif utile pour les substitutions électrophiles aromatiques (telles que les réactions de Friedel et Crafts) qui comporte :

- au moins un sel choisi parmi les sels au moins trivalents des éléments choisis parmi les terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide), le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium et le plomb ;
- au moins un acide C_H tel que les sulfoniques c'est-à-dire des acides sulfoniques dont la fonction sulfonique est portée par un atome perhalogéné ci-dessus, les sulfonimides dont une fonction sulfonyle est portée par un atome perhalogéné et le cas échéant leur mélange, mais les mélanges ne sont pas préférés) ; c'est-à-dire des acides à groupe(s) sulfonyles portés par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène (-CF₂) ;
- un agent de substitution susceptible de donner un cation électrophile et avantageusement choisi parmi les anhydrides d'acides, et plus particulièrement les halogénures d'acide ;

le rapport en équivalents entre lesdites fonctions C_H telles que sulfoniques et l'édit élément étant au moins égal à 0,05, avantageusement à 0,1, de préférence à 0,5.

L'édit rapport est avantageusement au plus égal à $\mu - 0,1$, de préférence à $\mu - 0,5$; plus préférentiellement à $\mu - 1$.

L'adite composition peut en outre comprendre un solvant, qui peut d'ailleurs être un substrat possible en excès.

En ce qui concerne les agents de substitutions, les acides peuvent être des polyacides et les halogénures, des polyhalogénures de polyacide, et notamment les mono- et di-halogénure des acides à base de soufre.

En choisissant les conditions opératoires, notamment la température, il est alors possible de réaliser une ou plusieurs condensations sur le polyhalogénure.

L'efficacité des catalyseurs selon la présente invention permet de choisir des conditions opératoires qui permettent la survie des composés finaux instables. Ainsi il a été montré que le $\text{BiCl}(\text{OTf})_2$ était déjà actif avec le chlorure de thionyle à une température de -5°C , permettant ainsi la synthèse à 99% de chlorure d'arylsulfinyle (Ar SOCl) qui d'ordinaire ne sont pas stables à des températures plus élevées.

5 Selon une variante préférée de la présente invention, les sels selon la présente invention répondent à la formule (c'est-à-dire que dans la formule précédente, Z est oxygène et conséquemment R_1 n'existe pas) :



- où M est un élément sous une forme cationique au moins trivalente, lequel élément étant avantageusement choisi parmi les terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) et les métaux du carré de la classification périodique des éléments formés par le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium le plomb et le bismuth ;
- où μ représente la charge du cation correspondant à M ;
- où Y représente les anions autres que les sulfonates perhalogénés sur le carbone porteur de ladite fonction sulfonate ;
- où q représente un entier choisi dans l'intervalle fermé allant de 1 à $\mu-1$; q peut notamment prendre les valeurs 1, 2, $\mu-2$ et/ou $\mu-1$;

20 et peuvent être faits *in situ* (sauf pour le bismuth) ou préparés isolément.

25 Ces sels permettent en particulier des catalyses dans des milieux où une trop grande acidité peut être néfaste (acidité correspondant à une acidité qui, si le sel était en milieu aqueux, correspondrait à un pH compris entre 2 et 8, avantageusement entre 4 et 7). Les sels en eux-mêmes ne sont pas acides et peuvent être utilisés en milieu neutre (acidité correspondant à une acidité qui, si le sel était en milieu aqueux, correspondrait à un pH compris entre 2 et 8, avantageusement entre 4 et 7). Cet aspect des choses permet l'utilisation dans un milieu neutre de catalyseur de type acide de Lewis à la fois puissant et ne modifiant pas significativement la neutralité du milieu.

30 Selon une autre variante de la présente invention, les sels selon la présente invention répondent à la formule (c'est-à-dire que dans la formule précédente, Z est azote) :



avec R_x ayant la valeur de Rf et R_1 , étant un groupe électroattracteur, avantageusement un radical sulfonyle aromatique ou aliphatique, et de préférence un radical sulfonyle porté par un atome perhalogéné tel que défini

5 dans le début de la présente description ;

- où M est un élément sous une forme cationique au moins trivalente, lequel élément étant avantageusement choisi parmi les terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) et les métaux du carré de la classification périodique des éléments formé par le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium le plomb et le bismuth ;
- où μ représente la charge du cation correspondant à M ;
- où Y représente les anions autres que les sulfonates perhalogénés sur le carbone porteur de ladite fonction sulfonate ;
- où q représente un entier choisi dans l'intervalle fermé allant de 1 à $\mu-1$; q peut notamment prendre les valeurs 1, 2, $\mu-2$ et/ou $\mu-1$;

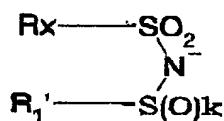
et peuvent être faits *in situ* ou préparés isolément..

Ces sels permettent en particulier des catalyses dans des milieux où une trop grande acidité peut être néfaste (acidité correspondant à une acidité qui, si le sel était en milieu aqueux, correspondrait à un pH compris entre 2 et 8, avantageusement entre 4 et 7). Les sels en eux-mêmes ne sont pas acides et peuvent être utilisés en milieu neutre (acidité correspondant à une acidité qui, si le sel était en milieu aqueux, correspondrait à un pH compris entre 2 et 8, avantageusement entre 4 et 7). Cet aspect des choses permet l'utilisation dans un milieu neutre de catalyseur de type acide de Lewis à la fois puissant et ne modifiant pas significativement la neutralité du milieu.

Il est à noter que lorsque Y est Cl et M est Bi , quelle que soit la quantité de l'imide (tel que le tsi), il n'est pas possible de faire le tris imidure *in situ*, seul le mono imidure se fait facilement.

Ces anions imidures, cas particuliers de ζ^- , répondent avantageusement à

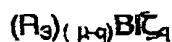
30 la formule (II) :



dans laquelle :

- R_x a la valeur définie auparavant et avantageusement représente un atome de fluor ou avantageusement un radical carboné organique, le cas échéant substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, de préférence perfluoré, avec R_x et R_1' pouvant être liés entre eux,
- k est égal à 1 ou 2, avec k étant de préférence égal à 2 lorsque R_1' représente un atome de fluor,
- R_1' est un radical carboné organique contenant avantageusement au plus 30 atomes de carbone [lorsqu'il n'est pas polymérique (c'est-à-dire ne constitue pas un lien de rattachement à un polymère)] ou un groupement tel que défini pour R_x , et la valeur k étant avantageusement de 2.

Dans le cas où M est bismuth, la formule des seuls visés par l'invention peut être :

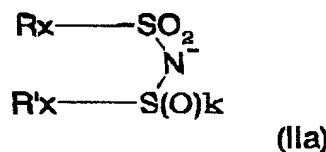


avec :

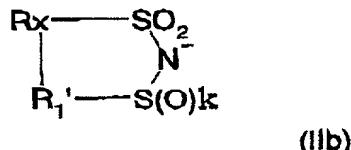
- μ égal à trois ;
- ζ répondant à la formule II ;
- q représentant l'entier 1 ou 2 ; et
- le(s) groupement(s) R_3 , identiques ou différents, choisi(s) parmi
 - les anions Y^- , avantageusement un groupement carboxylate, comme l'acétate ou le sulfonate, ou un atome d'halogène, de préférence le chlore, le brome et l'iode ;
 - les groupements phényles, le cas échéant substitués par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié, comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, de type alkoxy en C_1 à C_4 , comme méthoxy, éthoxy, propoxy, phenoxy ou de type thioéther en C_1 à C_4 .

De préférence, lorsque q est égal à 1, les deux groupements R_3 sont identiques.

30 Selon une variante préférée de l'invention, l'anion de formule (I) répond à la formule (IIa) ou (IIb) :

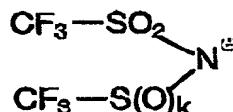


ou



5 avec, dans le cas de la formule (Ib), Rx et Rx' devant représenter une chaîne hydrocarbonée en accord avec les définitions proposées ci-dessus pour Rx.

En ce qui concerne l'anion de formule (I), il répond notamment à la formule :



avec k représentant 1 ou 2, et de préférence 2.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, x a pour valeur 1.

En ce qui concerne l'association entre le bismuth et les deux types d'anions, elle peut être de nature ionique ou non.

Les composés, tels que définis ci-dessus, s'avèrent particulièrement efficaces à titre d'acides de Lewis. Il s'ensuit donc une activité catalytique accrue dudit promoteur.

20 A titre représentatif des promoteurs revendiqués selon l'invention, on peut plus particulièrement citer BiPh(NTf₂)₂ et BiPh₂(NTf₂)₂.

Les sels d'éléments de valence μ , visés par la présente invention, présentent d'une manière générale des propriétés d'acide de Lewis particulièrement intéressantes.

25 Les promoteurs catalyseurs revendiqués se sont révélés ainsi particulièrement efficaces pour catalyser des réactions de type réactions Diels-Alder, allylations de carbonyle, réactions ène et réactions de Prins.

On peut en outre faire une mention particulière des réactions où un carbonyle est activé par un acide de Lewis et s'additionne sur une insaturation,

10
 15

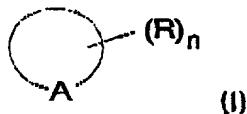
en général activée, tel que énol ou éther d'énol (voir exemple d'aldolisation). Il est intéressant de noter que pour ce type de réaction le sel mixte s'accommode du milieu aqueux.

On peut également citer les ouvertures et les polycondensations des éthers cycliques, y compris époxydes. Dans ce dernier cas, il convient de se placer dans la partie basse de la fourchette des hydratations.

On peut également citer les ouvertures et les polycondensations des esters cycliques (lactones).

Plus particulièrement, la présente Invention a également pour objet l'utilisation d'un promoteur comprenant au moins un anion de formule (I) telle que définie précédemment et un cation de formule (III) :

Pour mieux expliciter la portée de l'Invention, on peut notamment indiquer que l'on peut, en utilisant les catalyseurs selon la présente invention, réaliser une sulfonylation ou une acylation de composés aromatiques répondant à la formule générale (1).



dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique : ledit reste cyclique pouvant porter un radical R représentant un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- n représente le nombre de substituants sur le cycle.

L'invention s'applique notamment aux composés aromatiques répondant à la formule (I) dans laquelle A est le reste d'un composé cyclique ayant, de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle éventuellement substitué et représentant au moins l'un des cycles suivants :

- un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- un hétérocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S.

On précisera, sans pour autant limiter la portée de l'invention, que le reste A éventuellement substitué représente le reste :

- 1) D'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Par "composé carbocyclique polycyclique" on entend :

- un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,
- un composé constitué par au moins 2 carbocycles, dont l'un seul d'entre eux est aromatique, et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

5 2) D'un composé hétérocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Par "composé hétérocyclique polycyclique", on définit :

- un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,
- un composé constitué par au moins un cycle hydrocarboné et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

10 3) D'un composé constitué par un enchaînement de cycles tels que définis aux paragraphes 1 et/ou 2 liés entre eux :

- par un lien valentiel,
- par un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthylène ou isopropylidène,
- par l'un des groupes suivants :

-O-, -CO-, -COO-, -OCOO-

-S-, -SO-, -SO₂-,

-N-, -CO-N-,



25 dans ces formules, R₀ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

30 Comme exemples de cycles sous 1) à 3), on peut citer :

1) le benzène, toluène, xylène, naphtalène, anthracène,

2) le furane, pyrrole, thiophène, isoxazole, furazanne, isothiazole, imidazole, pyrazole, pyridine, pyridazine, pyrimidine, quinoléïne, naphtyridine, benzofurane, indole,

3) le biphenyle, 1,1'-méthylènebiphenyle, 1,1'-isopropylidènebiphenyle, 1,1'-oxybiphenyle, 1,1'-iminobiphenyle.

Dans le procédé de l'invention, on met en œuvre préférentiellement un composé aromatique de formule (I) dans laquelle A représente un noyau benzénique.

Le composé aromatique de formule (I) peut être porteur d'un ou plusieurs substituants.

Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle.

Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'Homme du Métier.

Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4 substituants sur un noyau aromatique. Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif. Comme mentionné précédemment, les substituants peuvent activer ou non le noyau aromatique.

Le reste A peut être éventuellement porteur d'un ou plusieurs substituants qui sont représentés dans la formule (I), par le symbole R, et dont les significations préférées sont définies ci-après :

- le ou les radicaux R représentent l'un des groupes suivants :
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
 - un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
 - un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
 - un radical cyclohexyle,

- un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- un radical de formule :

- $R_1\text{-OH}$
- $R_1\text{-COOR}_2$
- 5 - $R_1\text{-CHO}$
- $R_1\text{-NO}_2$
- $R_1\text{-CN}$
- $R_1\text{-N}(R_2)_2$
- $R_1\text{-CO-N}(R_2)_2$
- 10 - $R_1\text{-X}$
- $R_1\text{-CF}_3$

dans lesdites formules, R_1 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

Lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux radicaux R et les 2 atomes successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les radicaux R peuvent 25 représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

La présente invention s'applique tout particulièrement aux composés aromatiques répondant à la formule (I) dans laquelle :

- le ou les radicaux R représente(nt) l'un des groupes suivants :
 - un atome d'hydrogène,
 - 30 - un groupe OH ,
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
 - un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

D 15
D 20
D 25

- un groupe -CHO,
- un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- un groupe -COOR₂ où R₂ a la signification donnée précédemment,
- un groupe -NO₂,

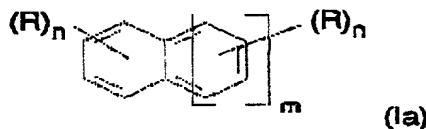
5

- un groupe -NH₂,
- un atome d'halogène, de préférence de fluor, de chlore, de brome,
- un groupe -CF₃.

- n est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3.

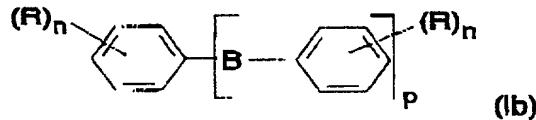
10 Parmi les composés de formule (I), on met en œuvre plus particulièrement ceux répondant aux formules suivantes :

- un composé carbocyclique aromatique monocyclique ou polycyclique avec des cycles pouvant former entre eux un système orthocondensé répondant à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia), m représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et les symboles R, identiques ou différents, et n, ayant la signification donnée précédemment,

- un composé constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs carbocycles aromatiques monocycliques répondant à la formule (Ib) :



dans ladite formule (Ib), les symboles R, identiques ou différents, et n, ont la signification donnée précédemment, p est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 et

25 B représente :

- un lien valentiel,
- un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthylène ou isopropylidène,
- l'un des groupes suivants :

-O-, -CO-, -COO-, -OCOO-

-S-, -SO-, -SO₂-,

-N-, -CO-N-,

I I

5 R₀ R₀

dans ces formules, R₀ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

10 Les composés de formule (I) mis en œuvre préférentiellement répondent aux formules (Ia) et (Ib) dans lesquelles :

- R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe -CHO, un groupe -NO₂, un groupe -NH₂, un radical alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène,
- B symbolise un lien valentiel, un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'oxygène,
- m est égal à 0 ou 1,
- n est égal à 0, 1 ou 2,
- p est égal à 0 ou 1.

Encore plus préférentiellement, on choisit les composés de formule (I) dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy ou un atome d'halogène.

A titre illustratif de composés répondant à la formule (I), on peut mentionner plus particulièrement :

- 25 - des composés aromatiques, halogénés ou non, tels que le benzène, le toluène, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes, le fluorobenzène, les difluorobenzènes, les chlorofluorobenzènes, les chlorotoluènes, les fluorotoluènes, le bromobenzène, les dibromobenzènes, les bromofluorobenzènes, les bromochlorobenzènes, le trifluorométhyl-benzène, le trifluorométhoxybenzène, le trichlorométhylbenzène, le trichlorométhoxybenzène, le trifluorométhylthiobenzène,
- 30 - des composés aromatiques, aminés ou nitrés, tels que l'aniline et le nitrobenzène,

- des composés phénoliques tels que le phénol, l'α-crésol, le galacol,
- des monoéthers tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétole), le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, le 2-chloroanisole, le 3-chloroanisole, le 2-bromoanisole, le 3-bromoanisole, le 2-méthylanisole, le 3-méthylanisole, le 2-éthylanisole, le 3-éthylanisole, le 2-isopropylanisole, le 3-isopropylanisole, le 2-propylanisole, le 3-propylanisole, le 2-allylanisole, le 2-butyylanisole, le 3-butyylanisole, le 2-tert-butyylanisole, le 3-tert-butyylanisole, le 2-benzylanisole, le 2-cyclohexylanisole, le 1-bromo-2-éthoxybenzène, le 1-bromo-3-éthoxybenzène, le 1-chloro-2-éthoxybenzène, le 1-chloro-3-éthoxybenzène, le 1-éthoxy-2-éthylbenzène, le 1-éthoxy-3-éthylbenzène, le 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole,
- des diéthers comme le vératrole, le 1,3-diméthoxybenzène, le 1,2-diéthoxybenzène, le 1,3-diéthoxybenzène, le 1,2-dipropoxybenzène, le 1,3-dipropoxybenzène, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 1,2-éthylènedioxybenzène,
- des triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triéthoxybenzène.

Les composés auxquels s'applique, de manière plus particulièrement intéressante, le procédé selon l'invention sont le benzène, le toluène, le phénol, l'anisole et le vératrole.

D'une manière plus concise, le réactif marche d'autant mieux que le substrat est riche en électrons ce qui, dans le cas des noyaux homocycliques à 6 chaînons, correspond à une somme des constantes de Hammett σ_p des éventuels substituants, inférieure à 0,5 environ.

Le réactif selon la présente invention comporte un catalyseur selon la présente invention, que ce soit une composition ou un composé et un anhydride d'acide qui, de préférence, est un halogénure d'acide et le plus souvent pour des raisons économiques des chlorures d'acide.

En particulier, le réactif peut comporter un halogénure de sulfonyle de formule (II) R_3SO_2X' . R_3 présente un radical aryle, notamment phényle ou naphtyle éventuellement substitué par un radical organique tel qu'un groupe alcoyle en C_1-C_6 , alcoyloxy en C_1-C_6 , nitro, voire un ou plusieurs atomes d'halogène, en particulier le chlore.

R_3 peut également être un radical alcoyle. X' représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome, ou bien un reste d'un autre acide pour former un groupe partant. Il est plus simple d'utiliser des anhydrides symétriques, des halogénures de sulfonyle.

5 Le réactif peut également comporter un réactif d'acylation, auquel cas il répond à la formule R_3CO-X' où R_3 et X' ont les mêmes valeurs que précédemment.

En particulier R_3 représente :

- un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 24 atomes de carbone ;
- un radical cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;
- un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique.

15 X' représente :

- un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome,
- un radical $-O-CO-R_4$, avec R_4 , identique ou différent de R_3 , ayant la même signification que R_3 .

20 Par substituant cyclique, on entend de préférence un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

25 Plus préférentiellement, R_3 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone :

la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par exemple $-CO-$) et/ou porteuse d'un substituant (par exemple un halogène ou un groupe CF_3).

30 R_3 représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle.

Le radical R_3 représente également d'une manière préférentielle un radical phényle qui peut être éventuellement substitué. Il est nécessaire que ce radical

soit plus désactivé que le composé aromatique car, dans le cas contraire, on assisterait à l'acylation de l'agent d'acylation lui-même.

Comme exemples plus particuliers de substituants, on peut citer notamment :

5 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

- un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, 10 propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,

- un groupe hydroxyle,

- un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome.

Les agents d'acylation préférés répondent à la formule (II) dans laquelle X' représente un atome de chlore et R_3 représente un radical méthyle ou éthyle.

Lorsque l'agent d'acylation est un anhydride d'acide, les composés préférés répondent à la formule (II) dans laquelle R_3 et R_4 sont identiques et représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

A titre illustratif d'agents d'acylation répondant à la formule (II), on peut citer plus particulièrement :

20 - le chlorure d'acétyle,

- le chlorure de monochloroacétyle,

- le chlorure de dichloroacétyle,

- le chlorure de propanoyle,

- le chlorure d'isobutanoyl,

25 - le chlorure de pivaloyle,

- le chlorure de stéaroyle,

- le chlorure de crotonyle,

- le chlorure de benzoyle,

- les chlorures de chlorobenzoyle,

30 - le chlorure de p-nitrobenzoyle

- les chlorures de méthoxybenzoyle,

- les chlorures de naphtoyle,

- l'anhydride acétique,

- l'anhydride isobutyrique,
- l'anhydride trifluoroacétique,
- l'anhydride benzoïque.

La réaction peut être menée dans un solvant, ou en l'absence de solvant, auquel cas l'un des réactifs peut être utilisé comme solvant réactionnel à condition de se placer à une température où ces réactifs sont fondus. Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à conduire la réaction dans un solvant organique.

On choisit de préférence un solvant du substrat de départ et, plus préférentiellement, un solvant organique, aprotique, polaire.

Comme exemples de solvants organiques aprotiques, polaires qui peuvent également être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer, plus particulièrement, les carboxamides linéaires ou cycliques comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le N,N-diéthylacétamide, le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) ; les composés nitrés tels que le nitrométhane, le nitroéthane, le 1-nitropropane, le 2-nitropropane ou leurs mélanges, le nitrobenzène ; les nitriles alaphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le cyanure de benzyle ; le diméthylsulfoxyde (DMSO) ; la tétraméthylsulfone (sulfolane), la diméthylsulfone, l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ; la diméthyléthylèneurée, la diméthylpropylèneurée, la tétraméthylurée ; le carbonate de propylène.

Les solvants préférés sont : le nitrométhane, le nitroéthane, le 1-nitropropane, le 2-nitropropane.

On peut également utiliser un mélange de solvants organiques.

Il convient de faire attention lorsque l'on utilise des solvants organiques que ces solvants, lorsqu'ils sont aromatiques, ne soient pas plus nucléophiles que le substrat que l'on désire soumettre à la réaction.

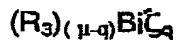
La quantité de catalyseurs mis en œuvre est déterminée de telle sorte que le rapport entre le nombre de moles de catalyseurs et le nombre de moles d'agents d'acylation ou de sulfonylation, ou tout autre agent pouvant former un cation, soit inférieur à 1, avantageusement à 0,5, de préférence à 0,2.

En général, la quantité minimale correspond à un rapport au moins égal à 0,001, avantageusement au moins égal à 0,02, de préférence à 0,05. Les réactions sont menées sous pression atmosphérique ou sous pression supérieure à la pression atmosphérique pour des raisons de simplicité.

5 La température de réaction se situe entre 20°C et 200°C, de préférence entre 40°C et 150°C.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé pour préparer les composé catalyseur, ou promoteur, promoteur conforme à l'invention.

Plus précisément, il se rapporte à un procédé de préparation d'un 10 promoteur de formule :



comportant au moins un anion ζ^- , avantageusement de formule (I) telle que définie précédemment.

avec :

15 - μ égal à trois
 - ζ répondant à la formule II
 - q représentant l'entier 1 ou 2, et

avec :

20 - R_3 étant tel que défini précédemment ; et
 - q représentant un entier ayant pour valeur 1 ou 2, avec dans le cas où q est égal à 1, les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents, caractérisé en ce que l'on fait réagir au moins un composé de formule (IV) :



25 - avec R_3 représentant
 - un groupement phényle, le cas échéant, substitué par un ou plusieurs substituants électrodonneurs de type alkyle en C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, de type alkoxy en C₁ à C₄, comme méthoxy, éthoxy, propoxy, phénoxy ou de type thioéther en C₁ à C₄.
 30 - un groupement carboxylate comme l'acétate ou sulfonate ; ou
 - un atome d'halogène de préférence le chlore, le brome et l'iode ;
 - avec les groupements R_3 pouvant être identiques ou différents et étant de préférence identiques,

- avec au moins un composé de formule (V) :



- avec R_1 , R_2 et n étant tels que définis précédemment et en ce que l'on récupère ledit promoteur.

5 Bien entendu, la stoechiométrie entre les deux composants est ajustée en fonction du degré de déprotométallation recherché.

Si l'on souhaite procéder à une mono-déprotométallation du composé de formule générale (IV), le composé de formule générale (V) est utilisé à raison d'au plus un équivalent.

En revanche, si l'on souhaite effectuer au moins deux réactions de déprotométallation au niveau du composé de formule générale (IV), on met en œuvre un excès de composé de formule générale (V).

Par ailleurs, dans le cas particulier où l'on souhaite procéder successivement à trois réactions de déprotométallation au niveau du composé de formule générale (IV), il est avantageux de choisir les groupements R_3 de manière à augmenter la densité électronique au niveau de l'atome de bismuth.

En effet, le fait que deux groupements de formule générale (I) soient déjà fixés sur l'atome de bismuth désactive fortement le dernier groupement R_3 présent sur ce même atome. En conséquence, la présence d'un ligand riche en électrons lié à l'atome de bismuth permet de surmonter cet effet induit par les deux groupements de formule générale (I) et aide à la réalisation de la dernière réaction de déprotométallation. Dans ce cas particulier, les groupements R_3 présents sur l'atome de bismuth sont donc de préférence choisis de manière à conférer à celui-ci une charge au moins équivalente à celle conférée par trois groupements toyles. Plus préférentiellement, les trois substituants R_3 sont identiques et représentent un groupement toyle.

Les synthèses des promoteurs sont généralement réalisées dans un solvant de type haloalkane comme le dichlorométhane, dichloroéthane, ou un solvant de type acétonitrile, ou toluène et sous atmosphère inerte. On ajoute

progressivement le sel de bismuth au composé de formule générale (V) préalablement solubilisé dans le solvant refroidi.

Le promoteur attendu est ensuite isolé.

Ce mode opératoire est transposable pour les composé selon l'invention

5

Les exemples non limitatifs suivant illustre l'inventions.

Exemple 1 - Préparation et Isolement du dérivé mixte $\text{BiCl}(\text{OTf})_2$

Préparation de $\text{BiCl}(\text{OTf})_2$

10 Dans un ballon schenck de 100 ml, on introduit 9,11 g (28,89 mmoles) de chlorure de bismuth (III) et on ajoute 60 ml de toluène anhydre. Puis on ajoute à froid 10,5 g (70 mmoles) d'acide triflique. La suspension est agitée magnétiquement, le ballon est connecté à un bulleur à huile et chauffé à 110°C à l'aide d'un bain d'huile pendant 1h30. Au bout de ce temps, on observe plus de dégagement d'HCl au niveau du bulleur. Le mélange est refroidi et le toluène est éliminé à l'aide d'une seringue. La pâte blanche est lavée avec 50 ml de dichlorométhane anhydre. Après évaporation des solvants sous vide (0,1 mm de Hg) et en chauffant à 60°C on récupère 14,04 g d'une poudre blanche d'aspect nacré, soit un rendement isolé de 89%.

20 Caractéristiques spectroscopiques :

RMN ^{19}F (δ dans CD_3CN) : 0,94

RMN ^{13}C (δ dans $\text{DMSO}_{\text{d}6}$) : 125,9 ($J = 322$ Hz)

Analyse IR (cm^{-1}) : 1326(m), 1271(m), 1232(m), 1201(s), 1032(m), 1022(m), 1001(m)

25 Analyse Raman : 1303, 1293, 1250, 1213, 1175, 1154, 1054, 781, 654, 584, 518, 365, 351, 337, 308.

Exemple 2 - $\text{SbCl}(\text{OTf})_2$ - Préparation de $\text{SbCl}(\text{OTf})_2$

Dans un ballon schenck de 100 ml, on introduit 5 g (21,92 mmoles) de chlorure 30 d'antimoine (III) et on ajoute 60 ml de toluène anhydre. Puis on ajoute à froid 7,24 g (48,22 mmoles) d'acide triflique. La solution est agitée magnétiquement, connectée à un bulleur à huile et chauffée à 110°C à l'aide d'un bain d'huile pendant 5h. Au bout de ce temps, on observe plus de dégagement d'HCl au

niveau du bulleur. Le mélange est refroidi et le toluène est éliminé à l'aide d'une seringue. La pâte blanche est lavée à froid (bain de glace) avec 2×50 ml de dichlorométhane anhydre. Après évaporation des solvants sous vide (0,1 mm de Hg) et en chauffant à 60°C , on récupère 4,6 g d'une poudre blanche d'aspect nacré, soit un rendement isolé de 46%.

5

Caractéristiques spectroscopiques :

RMN ^{19}F (δ dans $\text{DMSO}_{\text{d}6}$) : 1,51

RMN ^{13}C (δ dans $\text{DMSO}_{\text{d}6}$) : 120,5 ($J = 322$ Hz)

Analyse Raman : 1330, 1315, 1230, 1134, 1017, 774, 646, 589, 517, 376, 360, 10 356, 345, 331, 253, 166

Exemple 3 - Systèmes catalytiques testés pour l'alcanesulfonylation

Mode opératoire

L'aromatique testé est mis en contact avec du chlorure de mésyle dans un rapport équimolaire 1. Le catalyseur est alors introduit et la réaction est menée alors pendant 24h à une température de 105°C . Le catalyseur est introduit à raison de 10% molaire par rapport à la quantité de substrat introduite. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.



Système catalytique	Proportion molaire de catalyseur par rapport au substrat	Rendement	Condition opératoire	observation
BiCl_3	10%	0	-24 heures	comparatif
TiOH	10%	0	-24 heures	comparatif
SbCl_3	10%	60%	24 heures	

Exemple 4 – Méthanesulfonylation d'autres ArH :ArH donne ArSO₂Me

Proportion molaire de catalyseur par rapport au substrat 10%

Système catalytique	Substrat	Rendement	Conditions opératoires	Observations
TfOH + SbCl ₃	Fluorobenzène	97%	105°C trois jours	
TfOH + GaCl ₃	Benzène	97%	105°C huit heures	
TfOH + SbCl ₃	Benzène	31%	105°C huit heures	

5 Ont aussi été testés positivement les combinaisons du triflique avec les chlorures métalliques suivants : le chlorure d'antimoine (III), le chlorure d'antimoine (V), le chlorure d'étain (IV), le chlorure d'étain (IV) pentahydraté.
 D'autre part, les combinaisons du triflique avec l'oxychlorure de bismuth et l'oxyde de bismuth sont actives.
 Enfin, l'utilisation de triflique monohydraté conduit encore à des systèmes actifs ce qui a été démontré dans le cas du système avec le chlorure de gallium. De ce dernier point on a pu en inférer que l'utilisation d'un milieu rigoureusement anhydre n'est pas nécessaire.

Exemple 5 - BiPh₂(NTf₂)

Dans un Schlenck de 100 ml purgé à l'argon, on introduit Tf₂NH (0,281 g ; 1 mmol) dans 10 ml de CH₂Cl₂ distillé. Le Schlenck est refroidi à 0°C. On rajoute à la seringue une solution de BiPh₃ (0,44 g ; 1 mmol) dans 10 ml de CH₂Cl₂. Le mélange prend une couleur jaune orangée et un composé insoluble dans le dichlorométhane apparaît. On ramène le Schlenck à température et l'agitation est maintenue pendant trois heures. La totalité du dichlorométhane est évaporée et le résidu est séché sous vide. On obtient une poudre blanche de BiPh₂(NTf₂) (0,60 g ; 0,94 mmol ; Rdt 94%).

Caractéristiques spectroscopiques de BiPh₂(NTf₂) :

25 RMN ¹H (400,13 MHz) : δ : 7,50 (para ; 1H ; H_x ; tt ; J(H_xH_m) = 7,5 Hz ; J(H_xH_a) = 1,2 Hz) ; 7,89 (méta ; 2H ; H_m ; dd ; J(H_mH_x) = 7,5 Hz ; J(H_mH_a) = 7,8 Hz ; 8,52 (ortho ; 2H ; H_a ; dd ; J(H_aH_m) = 7,8 Hz ; J(H_aH_x) = 1,2 Hz).
 RMN ¹⁹F (376,48 MHz) : singulet à δ = - 1,79 ppm.

RMN ^{13}C (100,62 MHz) : δ : 121,0 (q ; $J = 321$ Hz ; CF₃) ; 131,3 (s ; CH) ; 133,7 (s ; CH) ; 186,6 (s ; CH) ; Cq ipso du cycle aromatique non visualisé par RMN.

Exemple 6 - BiPh(NTf₂)₂

5 Il s'agit du même procédé que celui décrit pour BiPh₂(NTf₂) à partir de 2 mmol de Tf₂NH et 1 mmol de BiPh₃. On obtient une poudre blanche de BiPh(NTf₂)₂ (0,76 g, 0,9 mmol, 90%).

Caractéristiques spectroscopiques de BiPh(NTf₂)₂ :

10 RMN ^1H (400,13 MHz) : δ : 7,60 (para ; 1H ; H_x ; tt ; $J(\text{H}_x\text{H}_m) = 7,5$ Hz ; $J(\text{H}_x\text{H}_a) = 1,2$ Hz) ; 8,32 (méta ; 2H ; H_m ; dd ; $J(\text{H}_m\text{H}_x) = 7,5$ Hz ; $J(\text{H}_m\text{H}_a) = 8,3$ Hz) ; 9,21 (ortho ; 2H ; H_a ; dd ; $J(\text{H}_a\text{H}_m) = 8,3$ Hz ; $J(\text{H}_a\text{H}_x) = 1,2$ Hz).

RMN ^{19}F (75,393 MHz) : singulet à $\delta = -2,1$ ppm.

15 RMN ^{13}C (75,469 MHz) : δ : 120,5 (q ; $J = 321$ Hz ; CF₃) ; 130,7 (s ; CH) ; 135,1 (s, CH) ; 138,8 (s ; CH) ; Cq ipso du cycle aromatique non visualisé par RMN.

Exemple 7 - Bi(NTf₂)₃

20 Dans un Schlenck de 100 ml, on introduit sous argon une solution de Tf₂NH (0,85 g ; 3 mmol) dans 10 ml de CH₂Cl₂. Le Schlenck est refroidi dans un bain de glace et on rajoute à la seringue une solution de Bi(Tolyl)₃ (0,48 g ; 1 mmol) dans 10 ml CH₂Cl₂. Le mélange prend instantanément une couleur jaune orangée et un composé insoluble apparaît. Après une nuit d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés sous vide. On récupère ainsi 1,01 g d'une poudre jaune pâle de Bi(NTf₂)₃, soit un rendement de 96%. Ce produit est conservé et manipulé en boîte à gants.

25 Caractéristiques spectroscopiques de Bi(NTf₂)₃ :

RMN ^1H (300,13 MHz) : Absence de pics.

RMN ^{19}F (376,47 MHz) : singulet à $\delta = -1,77$ ppm.

RMN ^{13}C (75,469 MHz) : δ : 120,4 (q ; $J = 321$ Hz ; CF₃).

30 IR (CCl₄) ν (cm⁻¹) : 1451 (très forte), 1305 (épaulement), 1231 (très forte), 1132 (très forte), 894 (épaulement), 855 (très forte), 650 (forte), 608 (très forte), 573 (épaulement), 502 (très forte).

Exemple 8 - Benzoylation catalytique du toluène

Toute la manipulation est effectuée sous argon. Dans un bicol de 50 ml, muni d'un réfrigérant et contenant au préalable Bi(NTf₂)₃ (0,525 g ; 500 µmol), on introduit successivement le toluène (4,6 g ; 50 mmol), le tétradécane (0,496 g ;

5 2,5 mmol) et 5 mmol de l'agent d'acylation choisi (anhydride benzoïque ou chlorure de benzoyle). Le mélange réactionnel sous agitation est placé dans un bain d'huile à 110°C. L'évolution de la réaction est suivie par CPG par prélevement à la seringue d'une faible partie du mélange réactionnel afin de déterminer l'évolution du rendement en méthylbenzophénone (*ortho*, *méta* et *para*). Cette analyse est complétée par une comparaison du chromatogramme et des spectres de masse (CPG/MS) obtenus sur des échantillons d'*o*-, *m*-, *p*-méthylbenzophénone purs [Aldrich ; 15,753-8, 19,805-6, M2,955-9].

10 Pourcentage d'isomères *ortho*/*méta*/*para* : 16/4/80 (à partir du chlorure de benzoyle), 20/4/76 (à partir de l'anhydride benzoïque).

– CPG : Condition d'analyse : Température initiale = 125°C

Température finale = 300°C

Pente = 20°C / min

Temps de rétention : *ortho* : 6,1 min ; *méta* : 6,4 min ; *para* : 6,6 min.

– CPG/MS [m/z (%)] :

20 *o*-méthylbenzophénone : 196 (M⁺,60), 195(100), 119(24), 105(55), 91(41), 77(89).

p-méthylbenzophénone : 196 (M⁺,57), 181(12), 119(100), 105(43), 91(41), 77(61).

Au bout de 4 heures, l'on obtient un rendement cumulé en divers isomères

25 de 60%.

Le dérivé mono phényle BiPh(NTf₂)₂ donne 55% de rendement.

Exemple 9 - Sulfonylation catalytique du toluène

Il s'agit du même procédé que celui décrit pour la benzoylation. Cette analyse

30 est également complétée par une comparaison du chromatogramme et des spectres de masse (CPG/MS) obtenus sur des échantillons d'*o*-, *m*-, *p*-méthylidiphényl-sulfone purs.

- CPG : Condition d'analyse : Température initiale = 125°C

Température finale = 300°C

Pente = 20°C/min

Temps de rétention : *ortho* : 7,8 min ; *méta* : 7,9 min ; *para* : 8,1 min.

5 Pourcentage d'isomères *ortho*/*méta*/*para* : 34/6/60 (à partir du chlorure de benzène-sulfonyle).

- CPG/MS [m/z(%)] :

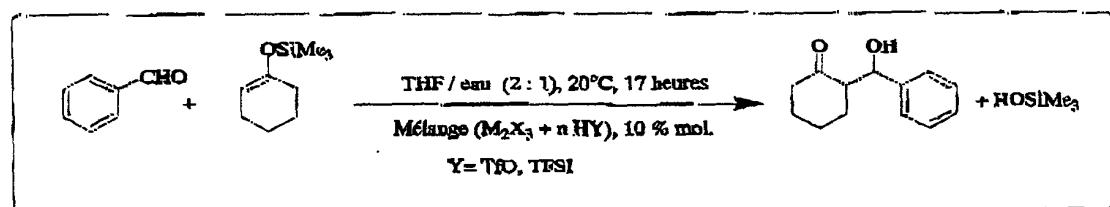
o-méthyldiphénylsulfone : 232 (M⁺,25), 214(45), 166(72), 137(33), 91(35), 77(100).

10 *p*-méthyldiphénylsulfone : 232 (M⁺,65), 139(75), 125(52), 107(67), 91(48), 77(100).

Le dérivé obtenu par l'action de du triflimide en excès sur le trichlorure de Bismuth (formule inférée BiCl₂(NTf₂)₂) donne au bout de 5h à peu près le même rendement que le Bi(NTf₂)₃ pour une quantité identique de bismuth, à savoir 35% environ.

Dans ces conditions, ni le chlorure de bismuth, ni le triflique ne conduise à une sulfonylation.

20 Exemple 10 - Activation du carbonyle par un acide de Lewis et addition sur une insaturation tel que énol



Mode opératoire général

25 * Réaction d'aldolisation

Réactions avec des triflates ou triflimidures de terres rares isolés

Le triflate (TfO⁻) ou le triflimidure (TfSI⁻) de terres rares (0.04 mmol) est dilué dans un mélange THF/eau (2 ml/1 ml) à température ambiante dans un tube Schott de 40 ml. A cette solution, sont ajoutés successivement le benzaldéhyde

(0.4 mmol) et l'éther d'érol silylé (0.4 mmol). Le mélange est agité à 20°C pendant 17h, puis analysé par CPL avec étalonnage externe.

Réactions avec des solutions "préparantes" de triflates ou triflimidures de terres rares isolés

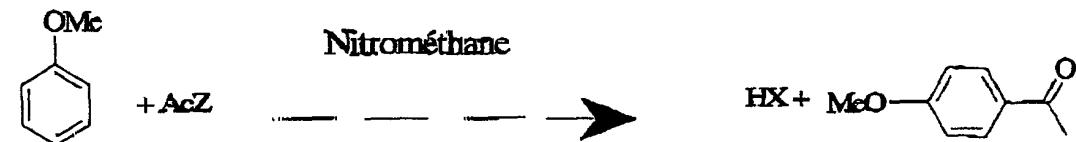
5 La source de terres rares (2 mmol) est mise en suspension dans de l'eau (2 ml), dans un tube Schott de 40 ml. L'acide triflique ou le triflimide (n*2 mmol) est ajouté à température ambiante et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 3h. Après retour à 20°C, cette solution est engagée dans la réaction d'aldolisation à la place du triflate ou triflimidure de terres rares isolé (voir mode opératoire ci-dessus).

10

Les résultats sont rassemblés dans le tableau de l'exemple 5.

La différence entre les résultats des triflates isolés et des triflates faits in situ, avec n = 6, est attribuée à la présence de sels mixtes selon l'invention.

Exemple 11 - Acylation



Mode opératoire général

* Réaction d'acylation

A une solution d'anisole (5 mmol) dans le nitrométhane (5 ml), dans un ballon de 20 ml muni d'une agitation par barreau magnétique, sont ajoutés, à 20°C, l'agent acylant (10 mmol), puis le triflate ou triflimidure de lanthane ou l'équivalent en solution préparante. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 4h, puis analysé par CPG.

25 La différence entre les résultats des triflates isolés et des triflates faits in situ, avec n = 6, est attribuée à la présence de sels mixtes selon l'invention.

Tableau de l'exemple 5

Matériel	Conc. de TIOH	Conc. de TFSIH	RR (%)	TT (%)	RR / TT
Yb_2O_3	TIOH	6	79.5	81	98
Yb_2O_3	TIOH	4	82	83	98
Yb_2O_3	TIOH + TFSIH ^(a)	6	75	77	97
$Nd_2(CO_3)_3$	TFSIH	4	32	35	91
$Nd_2(CO_3)_3$	TIOH + TFSIH ^(a)	6	29	33	88
La_2O_3	TIOH	4	20	21	95
$La_2(CO_3)_3$	TIOH	6	53	55	96
$La_2(CO_3)_3$	TIOH	4	45	48	94
$La_2(PO_4)_3$	TIOH	4	41	46	89
					19.5

(a) Dosage par CPL avec étalonnage externe exprimé en % mol (b) TT du PhCHO exprimé en % mol (c) RR = RR / TT exprimé en % mol (d) TIOH + TFSIH en mélange 1 : 1 mole à mole.

Tableau de l'exemple 6

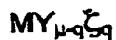
Tableau de l'exemple 6						
Doseage par CPQ avec élution par TFSIH						
Doseage par CPQ avec élution par TIOH						
Z = C						
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TIOH	6	64	84	76	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TIOH	4	61	84	73	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TFSIH	6	53	85	81	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TFSIH	4	50	70	71	44
Z = Oac						
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TIOH	6	65	83	78	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TIOH	4	62	81	76	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TFSIH	6	59	68	87	44
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	TFSIH	4	55	66	83	44

5 (a) Dosage par CPQ avec élution par TFSIH de l'anisole exprimé en % mol (c) RT = RH / TT exprimé en % mol.

REVENDICATIONS

5 1. Utilisation, comme catalyseur, de sels d'éléments de valence μ , avec μ au moins égal à 3, comportant comme co-anions au moins 1 et au plus $(\mu-1)$ anions porteurs d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène ($-CF_2-$).

10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit sel répond à la formule :



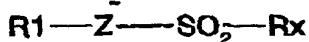
15 - où M représente un élément μ -valent et au moins trivalent sous forme cationique, de préférence connu pour donner des acides de Lewis ;

20 - où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente et

- où ζ représente un anion, ou une fonction anionique, porteur d'une fonction sulfonyle portée par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène ($-CF_2-$) et

- où q est un entier choisi avantageusement dans l'intervalle fermé (compris entre les bornes) allant de 1 à $(\mu-1)$ (c'est-à-dire 1 ou 2 quand μ est 3).

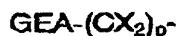
25 3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ledit ζ répond à la formule :



25 - où Z représente un atome de la colonne de l'azote ou un chalcogène ;

- où quand Z représente un atome de la colonne de l'azote, R1 représente un radical électroattracteur ;

- où R_x est un radical dont l'atome, le plus souvent carbone, porteur de la fonction sulfonyle est perhalogéné, avantageusement R_x est R_f de formule :



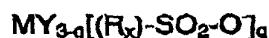
5 dans laquelle :

- les X , semblables ou différents, représentent un fluor ou un radical de formule C_nF_{2n+1} , avec n entier au plus égal à 5, de préférence à 2 ;
- p représente zéro ou un entier au plus égal à 2, avec la condition que lorsque p représente zéro GEA est chlore et surtout fluor ;
- GEA représente un groupe hydrocarboné, avantageusement un groupe électroattracteur (c'est-à-dire dont la constante de Hammett σ_p est supérieure à 0, avantageusement à 0,1, de préférence à 0,2) dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, de préférence fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1} , avec n entier au plus égal à 8, avantageusement à 5.

10 4. Utilisation selon les revendications 1 à 3, de sels d'éléments de valence μ , avec μ au moins égal à 3, comportant comme co-anions au moins 1 et au plus $(\mu-1)$ anions sulfonates dont la fonction sulfonylique est portée par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène ($-CF_2-$).

15 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ladite utilisation est une utilisation comme catalyseur de type acide de Lewis.

20 6. Utilisation selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ledit sel répond à la formule :



25 avec M représente un élément au moins trivalent sous forme cationique, de préférence connu pour donner des acides de Lewis, où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente et où R_x est un radical dont le carbone porteur de la fonction sulfonylique est perhalogéné, et où q est un entier choisi avantageusement entre 1 et 2 (c'est-à-dire 1 ou 2).

15
20
25

7. Utilisation selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que ledit sel est un sel de formule :

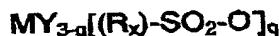


5 - où M est un élément sous une forme cationique au moins trivalente ;
 - où μ représente la charge du cation correspondant à M ;
 - où Y représente le ou les anions autres que les sulfonates perhalogénés sur le carbone porteur de ladite fonction sulfonate ;
 - où q représente un entier choisi dans l'intervalle fermé allant de 1 à $\mu-1$.

10 8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que ledit élément est choisi parmi les terres rares (scandium, yttrium, lanthane et lanthanide) et les éléments formant un carré dans la classification périodique des éléments et constitué par le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium le plomb et le bismuth.

15 9. Utilisation selon les revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que ledit sel est un sel de métal trivalents comportant comme co-anions au moins 1 et au plus 2 anions sulfonates dont la fonction sulfonique est portée par un atome perhalogéné, de préférence perfluoré, plus préférentiellement un groupe perfluorométhylène (-CF₂-).

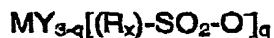
20 10. Utilisation selon les revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que ledit sel répond à la formule :



25 avec M représentant un métal trivalent, de préférence connu pour donner des acides de Lewis, où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente et où R_x est un radical dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, et où q est un entier choisi avantageusement entre 1 et 2 (c'est-à-dire 1 ou 2).

PO 20000 15 20 25

11. Composition catalytique caractérisée par le fait qu'elle comporte un ou plusieurs composés répondant à la formule brute :



avec M représentant un élément au moins trivalent, de préférence connu pour donner des acides de Lewis, où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente et où R_x est un radical dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, et où q est compris entre 0,1 et 2,9, avantageusement de 0,5 à 2,5, de préférence de 1 à 2, les bornes étant comprises.

10

12. Composition catalytique selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue, avantageusement *in situ*, par introduction d'au moins un acide CH_3 sur un sel MY_μ où M est avantageusement choisi parmi les terres le gallium, le germanium, l'arsenic, l'indium, l'étain, l'antimoine, le thallium et le plomb.

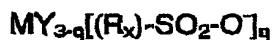
13. Composé de formule :



- où M est un élément sous une forme cationique au moins trivalente ;
- où μ représente la charge du cation correspondant à M ;
- où Y représente le ou les anions autres que les sulfonates perhalogénés sur le carbone porteur de ladite fonction sulfonate ;
- où q représente un entier choisi dans l'intervalle fermé allant de 1 à $\mu-1$.

25

14. Composé selon la revendication 13 de formule :



avec M représentant un métal trivalent, de préférence connu pour donner des acides de Lewis, où Y est un anion ou une fonction anionique monovalente et où R_x est un radical dont le carbone porteur de la fonction sulfonique est perhalogéné, et où q est un entier choisi entre 1 et 2 (c'est-à-dire 1 ou 2).

DEPARTEMENT DES POSTES
BUREAU DE RECHERCHES
PARIS
1970

30

15. Réactif comportant :

- une composition catalytique selon la revendication 11 ;
- un agent susceptible de donner des carbocations en présence d'acide de Lewis choisis parmi les anhydrides d'acide, notamment carboxyliques et sulfoniques, les carbonyles, notamment aldéhydes, les diènes conjugués.

5

16. Réactif comportant :

- une composition catalytique selon la revendication 11 ;
- un hétérocycle oxygéné, notamment choisi parmi les éthers cycliques et les lactones.

10